

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 81101216.0

(51) Int. Cl.³: **B 29 J 5/00**

C 08 L 97/02, C 09 J 3/16

(22) Anmeldetag: 20.02.81

(30) Priorität: 10.03.80 DD 219551
22.01.81 DD 227123

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.10.81 Patentblatt 81/43

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE FR IT SE

(71) Anmelder: VEB Leuna-Werke "Walter Ulbricht"

DDR-4220 Leuna 3(DD)

(72) Erfinder: Barse, Joachim
Block 467/3
DDR-4090 Halle-Neustadt(DD)

(72) Erfinder: Kirchhof, Christa
Karl-Marx-Platz 12
DDR-4203 Bad Dürrenberg(DD)

(72) Erfinder: Lichtenfeld, Klaus, Dipl.-Chem.
Uferstrasse 11
DDR-4220 Leuna(DD)

(72) Erfinder: Rössing, Peter
Feldstrasse 5
DDR-3101 Hohendodeleben(DD)

(72) Erfinder: Stürmer, Klaus-Dieter, Dipl.-Chem.
Goetheweg 1
DDR-4203 Bad Dürrenberg(DD)

(72) Erfinder: Simon, Peter
Fröbelstrasse 1
DDR-4851 Langendorf(DD)

(74) Vertreter: Puchberger, Rolf, Dipl. Ing. et al,
Patentanwälte Dipl. Ing. Rolf Puchberger Dipl. Ing.
Georg Puchberger Singerstrasse 13
A-1010 Wien(AT)

(54) Verfahren zur Herstellung von Holzwerkstoffen mit geringer Formaldehydabspaltung.

(57) Verfahren zur Herstellung von Holzwerkstoffen mit geringer Formaldehydabspaltung.

Die Aufgabe besteht darin, Verbundplatten oder aus Holzspänen und Harnstoff-Formaldehyd-Leimen Spanplatten, die furniert sein koennen, herzustellen, die durch eine wesentlich reduzierte Formaldehydabspaltung den Erfordernissen des Umweltschutzes entsprechen. Dies betrifft sowohl die Reduzierung der Formaldehydabspaltung bei der Herstellung der Platten wie bei deren Anwendung im Innenausbau.

Die Aufgabe wird dadurch erfuellt, das dem Bindemittel bzw. Leim eine Mischung von je 0,5 bis 1,5 Gew.-Teilen Harnstoff und Melamin und von 1 bis 2 Gew.-Teilen Ammoniumsulfat, bezogen auf 100 Teile Harnstoff-Formaldehyd-Bindemittel bzw. Leim, zugegeben wird.

EP 0 038 408 A2

VEB Leuna-Werke
"Walter Ulbricht"

Leuna,

LP 8002/80123

Verfahren zur Herstellung von Holzwerkstoffen mit geringer Formaldehydabspaltung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Holzwerkstoffen, d.h. von Span- oder Verbundplatten mit geringer Formaldehydabspaltung unter Verwendung von Harnstoff-Formaldehyd-Harzen als Bindemittel, die gegebenenfalls unter Verwendung von Harnstoff-Formaldehyd-Leimen furniert werden.

In der Welt wird der groesste Teil der produzierten Holzwerkstoffe als Verbundplatten oder aus Holzspaenen oder verholzten pflanzlichen Fasern als Spanplatten unter Verwendung von Harnstoff-Formaldehyd-Harzen als Bindemittel hergestellt. Diese Harze bieten sich auf Grund ihrer chemischen, physikalischen und anwendungstechnischen Eigenschaften sowie der einfachen Fabrikation aus relativ billigen Rohstoffen fuer diesen Zweck besonders an.

Die mit Harnstoff-Formaldehyd-Harzen hergestellten Platten werden zum groessten Teil in der Moebelindustrie und fuer den Innenausbau verwendet, wobei sie teilweise unter Verwendung von Harnstoff-Formaldehyd-Leimen eine Oberflaechenbeschichtung mit Furnier erhalten.

In neuerer Zeit werden an Holzwerkstoffe besondere Anforderungen auf Grund der steigenden Umweltschutzforderungen gestellt. Bedingt durch die nicht vollstaendig verlaufende Reaktion zwischen Harnstoff und Formaldehyd bei der Herstellung und Oberflaechenbeschichtung der Platten wird nach beendetem Pressvorgang staendig eine geringe Menge Formaldehyd abgespalten, die bei besonders empfindlichen Personen und bei nicht fachgerechter Handhabung der Platten zur Belaestigung und zum Teil zur Schaedigung des menschlichen Organismus fuehren kann.

Die Zulassung von Holzwerkstoffen, besonders fuer den Innenausbau, wird in zunehmendem Masse von der Formaldehydabspaltung abhaengig gemacht. Die unterschiedlich scharfe Normung von Emissionsgrenzen in einzelnen Laendern zwingt die Plattenproduzenten dazu, sich auf diese Forderungen einzustellen und laufend die kommerziellen Leimtypen durch Aenderung der Molverhaeltnisse der Ausgangskomponenten und durch Zusatz von Formaldehydakeptoren zu modifizieren.

Erhalten Spanplatten eine Oberflaechenbeschichtung (z.B. in der Moebelindustrie mit Furnier), so werden sie mit einem Harnstoff-Formaldehyd-Leim bestrichen und das Furnier unter Druck und Temperatur aufgepresst. Die verwendeten Harnstoff-Formaldehyd-Leime haben meist gegenueber den verwendeten Leimen fuer die Spanplattenherstellung einen wesentlich hoeheren Formaldehydgehalt.

Zur Senkung der Formaldehydabspaltung waehrend des Aushaertungsprozesses und aus den fertigen Platten sind zahlreiche Produkte und Verfahren bekannt, wie die Verwendung eines Naturharzes (Quebracho), modifizierter Sulfitablauge oder Harnstoff sowie Gemische aus Harnstoff und Styrolbutylacrylat. Diese Produkte und Verfahren haben den Nachteil, dass bestimmte physikalische Eigenschaften der Platten negativ beeintraehtigt werden, z.B. Sinken der Festigkeitswerte (Biegefestigkeit und Querkzugfestigkeit), Zunahme der Dickenquellung und Wasseraufnahme.

Zur Absenkung der Formaldehyd-Abspaltung hat insbesondere der Zusatz von Harnstoff technisches Interesse gefunden

- 3 -

(DE-AS 2740207), wobei der Zusatz als technisch schwer handhabbare Dispersion erfolgt.

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Holzwerkstoffen unter Verwendung von Harnstoff-Formaldehyd-Leim zu entwickeln, das in einfacher und wirtschaftlicher Weise gestattet, unter Verwendung der üblichen Herstellungsanlagen, Bindemittel und Zusätze Platten herzustellen, die die bisher üblichen physikalischen Festigkeitswerte beibehalten und während des Herstellungsprozesses sowie danach eine geringe Formaldehydabspaltung aufweist.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, dass bei der Herstellung von Holzwerkstoffen unter Verwendung von Harnstoff-Formaldehyd-Leimen als formaldehydreduzierende Komponente erfindungsgemäss eine Mischung aus 0,5 bis 1,5 Gew.-Teilen Harnstoff, 0,5 bis 1,5 Gew.-Teilen Melamin und 1 bis 2 Gew.-Teilen Ammoniumsulfat, bezogen auf 100 Teile Leim, zugegeben wird.

Aufgrund der bisher bekannten Ergebnisse war zu befürchten, dass durch den Zusatz von Harnstoff ein Festigkeitsabfall der gefertigten Platten eintritt. Ueberraschender Weise ist dies jedoch bei der Verwendung des Gemisches aus Harnstoff, Melamin und Ammonsulfat nicht der Fall.

Beispiel 1

100 Gew.-Teile Flachspaene aus Kiefernholz von 0,3 bis 0,4 mm Dicke, 3,0 bis 5 mm Breite und 20 bis 30 mm Laenge wurden in eine Mischtrommel gebracht und durch Beduesen mit 14,26 Gew.-Teilen einer Leimflotte beharzt.

Die Leimflotte bestand aus:

100 Gew.-Teilen eines Spanplattenleimes auf der Basis Harnstoff-Formaldehyd mit einem Festharzgehalt von 68 %

5 Gew.-Teilen Wasser

6 Gew.-Teilen einer 40 %igen Paraffin-Emulsion

4 Gew.-Teilen einer 40 %igen waessrigen Haerterloesung, bestehend aus einem Gemisch von:

25 Gew.-Teilen Ammoniumchlorid,

20 Gew.-Teilen Hexamethylentetramin und

55 Gew.-Teilen Harnstoff

1,14 Gew.-Teilen Harnstoff

1,14 Gew.-Teilen Melamin und

1,71 Gew.-Teilen Ammoniumsulfat.

In einem Schuettkasten mit der Abmessung 750 x 300 mm wurden 2,9 kg der behandelten Spaene gleichmaessig verteilt. Dieser Spankuchen wurde in einer hydraulischen Heizplattenpresse mit einem Pressdruck von 1,5 MPa senkrecht zur Plattenebene auf eine Dicke von 20 mm zusammengedrueckt. Der Pressdruck wurde 7 min aufrechterhalten, die Temperatur der Pressplatten betrug dabei 423 K.

Die erhaltene Spanplatte hatte folgende physikalische Kenn-
daten:

Dichte	kg/m ³	604
Biegefestigkeit	da N/cm ²	23,9
Abhebefestigkeit	da N/cm ²	0,60
Quellung 2h	%	5,05
Perforatorwert	%	0,010

- 5 -

Nach der beschriebenen Verfahrensweise wurde eine zweite Spanplatte hergestellt, ohne jedoch den Zusatz

1,14 Gew.-Teile Harnstoff
 1,14 Gew.-Teile Melamin und
 1,71 Gew.-Teile Ammoniumsulfat

der Leim-Haerter-Mischung zuzugeben.

Die erhaltene Spanplatte hatte folgende physikalische Kenn-
 daten:

Dichte	kg/m ³	610
Biegefestigkeit	da N/cm ²	24,5
Abhebefestigkeit	da N/cm ²	0,58
Quellung 2h	%	5,32
Perforatorwert	%	0,020

Die angegebenen physikalischen Kennwerte der beiden Platten sind gleich. Sie differieren nur innerhalb des Messfehlerbereiches der Pruefmethode. Die Formaldehydabspaltung aus der fertigen Spanplatte wurde um 50 % gesenkt.

Die Pruefung der physikalischen Kenndaten erfolgte nach folgenden Standards:

Dichte nach TGL 11369
 Biegefestigkeit nach TGL 11371
 Abhebefestigkeit nach TGL 8767
 Dickenquellung nach TGL 11370
 Perforatorwert nach EN 120, Entwurf des CEN/TK 91

Beispiel 2

100 Gew.-Teile Flachspaene aus Kiefernholz von 0,3 bis 0,4 mm Dicke, 3,0 bis 5 mm Breite und 20 bis 30 mm Laenge wurden in eine Mischtrommel gebracht und durch Beduesen mit 13,80 Gew.-Teilen einer Leimflotte beharzt.

Die Leimflotte bestand aus:

100 Gew.-Teilen eines Spanplattenleimes auf der Basis Harnstoff-Formaldehyd mit einem Festharzgehalt von 67 %

6 Gew.-Teilen einer 40 %igen Paraffin-Emulsion

6 Gew.-Teilen einer 20 %igen Ammoniumchloridloesung

0,5 Gew.-Teilen Harnstoff

1,5 Gew.-Teilen Melamin und

1,5 Gew.-Teilen Ammoniumsulfat.

In einem Schuettkasten mit den Abmessungen 750 x 300 mm wurden 2,9 kg der behandelten Spaene gleichmaessig verteilt. Dieser Spankuchen wurde in einer hydraulischen Heizplattenpresse mit einem Pressdruck von 1,5 MPa senkrecht zur Plattenebene auf eine Dicke von 20 mm zusammengedrueckt. Der Pressdruck wurde 7 min aufrechterhalten, die Temperatur der Pressplatten betrug dabei 438 K.

Die erhaltene Spanplatte hatte folgende physikalische Kenn-
daten:

Dichte	kg/m ³	602
Biegefestigkeit	da N/cm ²	21,9
Abhebefestigkeit	da N/cm ²	0,519
Quellung 2h	%	5,07
Perforatorwert	%	0,010

Nach der beschriebenen Verfahrensweise wurde eine zweite Spanplatte hergestellt, ohne jedoch den Zusatz von

0,5 Gew.-Teilen Harnstoff

1,5 Gew.-Teilen Melamin und

1,5 Gew.-Teilen Ammoniumsulfat

der Leim-Haerter-Mischung zuzugeben.

Die erhaltene Spanplatte hatte folgende physikalische Kenn-
daten:

Dichte	kg/m ³	600
Biegefestigkeit	da N/cm ²	21,1
Abhebefestigkeit	da N/cm ²	0,519
Quellung 2h	%	5,05
Perforatorwert	%	0,020

- 7 -

Die angegebenen physikalischen Kennwerte der beiden Platten sind gleich. Sie differieren nur innerhalb des Messfehlerbereiches der Prüfmethode. Die Formaldehydabspaltung aus der fertigen Spanplatte wurde um 50 % gesenkt.

Während des Pressvorganges wurde die Formaldehydabspaltung ca. 1 m von der Presse entfernt mit dem Draeger-Gasspuergeraet und dem Draeger-Pruefroehrchen Formaldehyd 0,5/a bestimmt, und es wurden folgende Werte ermittelt:

0,5 ppm mit dem Zusatz von

0,5 Harnstoff
1,5 Melamin und
1,5 Ammoniumsulfat

1,0 ppm ohne den Zusatz von

0,5 Harnstoff
1,5 Melamin und
1,5 Ammoniumsulfat.

Die Formaldehydabspaltung mit dem beschriebenen Zusatz ist während des Pressvorganges 50 % geringer.

Beispiel 3

Eine Spanplatte mit einer Formaldehydabspaltung von 0,025 %, gemessen nach der FESYP-Perforatormethode, wird mit einem Harnstoff-Formaldehyd-Leim-Haertergemisch beleimt und mit einem Furnier beschichtet.

Probengroesse	: 400 mm x 50 mm
Art der Beschichtung	: allseitig
Beschichtungsmaterial	: Eiche-Furnier, 0,7 mm Dicke
Leimauftrag	: 150 g/m ²
Presstemperatur	: 413 K
Pressdruck	: 6 MPa
Presszeit	: 30 sec.

Leimflotten:

1. 100 Gew.-Teile HF-Leim, Molverhaeltnis 1:1,8
Festharzanteil 68 %
- Gew.-Teile Formaldehydreduzierungsmitte
15 Gew.-Teile Roggenmehl
10 Gew.-Teile 15 %ige Ammonchloridloesung
2. 100 Gew.-Teile HF-Leim, Molverhaeltnis 1:1,8
Festharzanteil 68 %
4 Gew.-Teile Formaldehydreduzierungsmitte
15 Gew.-Teile Roggenmehl
10 Gew.-Teile 15 %ige Ammonchloridloesung
3. 100 Gew.-Teile HF-Leim, Molverhaeltnis 1:1,8
Festharzanteil 68 %
6 Gew.-Teile Formaldehydreduzierungsmitte
15 Gew.-Teile Roggenmehl
10 Gew.-Teile 15 %ige Ammonchloridloesung
4. 100 Gew.-Teile HF-Leim, Molverhaeltnis 1:1,8
Festmehlanteil 68 %
8 Gew.-Teile Formaldehydreduzierungsmitte
15 Gew.-Teile Roggenmehl
10 Gew.-Teile 15 %ige Ammonchloridloesung

Zusammensetzung des Formaldehydreduzierungsmitte

- 100 Gew.-Teile Melamin
- 100 Gew.-Teile Harnstoff
- 150 Gew.-Teile Ammonsulfat.

Formaldehydabspaltung der beschichteten Platte

Die Bestimmung der Formaldehydabspaltung wurde nach der FESYP-Gasanalysenmethode durchgeführt.

Zusammenstellung der Messergebnisse

Leimflotte	Gasanalysenwert mg/h m ²	Reduzierung in % um
1 (0-Wert)	39,7	-
2	25,7	35
3	20,7	48
4	18,2	54

Beispiel 4

Es wird eine 5 lagige Sperrholzplatte hergestellt. Als Bindemittel wird ein Harnstoff-Formaldehyd-Leim-Haerter-Mischung verwendet.

Technische Daten der Plattenherstellung

Plattengroesse	:	300 mm x 300 mm
Plattenaufbau	:	5 Lagen, Kreuz
Holzart	:	Buche
Holzdicke	:	1,8 mm
Holzfeuchtigkeit	:	9 %
Leimauftrag	:	180 g/m ²
Presstemperatur	:	373 K
Pressdruck	:	20 MPa
Presszeit	:	5 min

Leimflotten

1. 100 Gew.-Teile HF-Leim, Molverhaeltnis 1:1,8
Festharzanteil 68 %
- Gew.-Teile Formaldehydreduzierungsmitel
- 4 Gew.-Teile Haerterloesung,

2. 100 Gew.-Teile HF-Leim, Molverhaeltnis 1:1,8
Festharzanteil 68 %
4 Gew.-Teile Formaldehydreduzierungsmitel
4 Gew.-Teile Haerterloesung
3. 100 Gew.-Teile HF-Leim, Molverhaeltnis 1:1,8
Festharzanteil 68 %
6 Gew.-Teile Formaldehydreduzierungsmitel
4 Gew.-Teile Haerterloesung
4. 100 Gew.-Teile HF-Leim, Molverhaeltnis 1:1,8
Festharzanteil 68 %
8 Gew.-Teile Formaldehydreduzierungsmitel
4 Gew.-Teile Haerterloesung

Zusammensetzung des Formaldehydreduzierungsmitels:

- 100 Gew.-Teile Melamin
100 Gew.-Teile Harnstoff
150 Gew.-Teile Ammonsulfat.

Zusammensetzung der Haerterloesung:

- 25 Gew.-Teile Ammonchlorid
55 Gew.-Teile Harnstoff
20 Gew.-Teile Hexamin
150 Gew.-Teile Wasser

Formaldehydabspaltung waehrend des Pressvorgangs

Die 5-lagige Sperrholzplatte wurde in einen Pressrahmen gelegt, durch den waehrend des Pressvorganges keine Daempfe in die Raumluft entweichen koennen.

An 4 Ansaugstellen wurden die entstehenden Formaldehyddaempfe abgesaugt und ueber Waschflaschen geleitet.

- 11 -

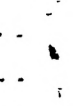
Die titrimetrisch ermittelte Formaldehydmenge bezieht sich auf eine Sperrholzplatte von 300 mm x 300 mm mit 4 Leimfugen. Die verwendete Leimflottenmenge betraegt 65 g.

Zusammenstellung der Messergebnisse

Leimflotte	Abgespaltene Formal- dehydmenge in g/Platte	Reduzierung in % um
1	0.174	-
2	0.085	51
3	0.070	60
4	0.052	70

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von Holzwerkstoffen mit geringer Formaldehydabspaltung, insbesondere von Verbundplatten oder Spanplatten, die furniert sein koennen, unter Verwendung von Harnstoff-Formaldehyd-Leim als Bindemittel bzw. Leim und einer Harnstoff enthaltenden Mischung als Formaldehyd reduzierende Komponente, dadurch gekennzeichnet, dass dem Bindemittel bzw. dem Leim als Formaldehyd reduzierende Komponente eine Mischung aus 0,5 bis 1,5 Gew.-Teilen Harnstoff, 0,5 bis 1,5 Gew.-Teilen Melamin und 1 bis 2 Gew.-Teilen Ammoniumsulfat, bezogen auf 100 Gew.-Teile Bindemittel bzw. Leim, zugegeben wird.





Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

0 038 408
A3

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 81101216.0

Int. Cl.³: **B 29 J 5/00, C 08 L 97/02,**
C 09 J 3/16

Anmeldetag: 20.02.81

Priorität: 10.03.80 DD 219551
22.01.81 DD 227123

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 28.10.81
Patentblatt 81/43

Benannte Vertragsstaaten: BE FR IT SE

Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 07.04.82 Patentblatt 82/14

Anmelder: VEB Leuna-Werke "Walter Ulbricht",
DDR-4220 Leuna 3 (DD)

Erfinder: Barse, Joachim, Block 487/3,
DDR-4090 Halle-Neustadt (DD)
Erfinder: Kirchhof, Christa, Karl-Marx-Platz 12,
DDR-4203 Bad Dürrenberg (DD)
Erfinder: Lichtenfeld, Klaus, Dipl.-Chem., Uferstrasse 11,
DDR-4220 Leuna (DD)
Erfinder: Rössing, Peter, Feldstrasse 5,
DDR-3101 Hohendodeleben (DD)
Erfinder: Stürmer, Klaus-Dieter, Dipl.-Chem.,
Goetheweg 1, DDR-4203 Bad Dürrenberg (DD)
Erfinder: Simon, Peter, Fröbelstrasse 1,
DDR-4851 Langendorf (DD)

Vertreter: Puchberger, Rolf, Dipl. Ing. et al,
Patentanwälte Dipl. Ing. Rolf Puchberger Dipl. Ing. Georg
Puchberger Singerstrasse 13, A-1010 Wien (AT)

Verfahren zur Herstellung von Holzwerkstoffen mit geringer Formaldehydabspaltung.

Die Aufgabe besteht darin, Verbundplatten oder aus Holzspänen und Harnstoff-Formaldehyd-Leimen Spanplatten, die furniert sein können, herzustellen, die durch eine wesentlich reduzierte Formaldehydabspaltung den Erfordernissen des Umweltschutzes entsprechen. Dies betrifft sowohl die Reduzierung der Formaldehydabspaltung bei der Herstellung der Platten wie bei deren Anwendung im Innenausbau.

Die Aufgabe wird dadurch erfüllt, daß dem Bindemittel bzw. Leim eine Mischung von je 0,5 bis 1,5 Gewichtsteilen Harnstoff und Melamin und von 1 bis 2 Gewichtsteilen Ammoniumsulfat, bezogen auf 100 Teile Harnstoff-Formaldehyd-Bindemittel bzw. Leim, zugegeben wird.

EP 0 038 408 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0038408

(Nummer der Anmeldung)

EP 81 12 12 8

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	DE - A - 1 653 167 (B.A.S.F.) - Seite 4; Beispiel und Patentanspruch *	1	B 29 J 5/00 C 08 L 97/02 C 09 J 3/16
	CH - A - 188 327 (GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE IN BASEL) - Beispiele; Patentanspruch und Unteransprüche *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.) B 29 J 5/00 C 08 L 97/02 C 09 J 3/16
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
<input checked="" type="checkbox"/> Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Gen. Haag	06.01.1982	LENSEN	